

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3211312 A1**

⑤1 Int. Cl. 3:
C08F 2/50
G 03 C 1/68
G 03 F 7/26

②1 Aktenzeichen:
②2 Anmeldetag:
④3 Offenlegungstag:

P 32 11 312.9
26. 3. 82
21. 10. 82

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

27.03.81 JP P46068-81

09.09.81 JP P143022-81

⑦1 Anmelder:

Toyo Boseki K.K., Osaka, JP

⑦4 Vertreter:

Schmied-Kowarzik, V., Dr.; Weinhold, P., Dipl.-Chem. Dr.;
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 8000 München;
Dannenberg, G., Dipl.-Ing.; Gudel, D., Dr.phil.; Schubert,
S., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 6000 Frankfurt

⑦2 Erfinder:

Tanaka, Toskikiyo, Toyonaka, Osaka, JP; Katoh, Yoshio;
Imahashi, Satoshi; Kajima, Toshihiko; Uhara, Hisashi, Otsu,
Shiga, JP

⑤4 **Photoempfindliche Harzzusammensetzung**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine photoempfindliche Harzzusammensetzung, die

a) eine äthylenisch ungesättigte Verbindung, die zur Bildung einer hochmolekularen Verbindung additionspolymerisiert werden kann, wobei die Additionspolymerisation auf der Basis von freien Radikalen und durch Kettenwachstum initiiert wird;

b) ein 2-polycyclisches-Aryl-4,5-diphenylimidazolyldimer, worin die polycyclische Arylgruppe wenigstens zwei aneinander kondensierte Benzolringe umfaßt und

c) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe: Dimedon, Indolessigsäure, N-Naphthylglycin, S-niederalkylthioglycolsäure, 4,4'-Bis(di(nieder)alkylamino)benzyl, p-Di(nieder)alkylaminobenzoeester, Leukocrystalviolett, Indoxylsäure, Rhodanin, 7-Di(nieder)alkylaminocumarin und Diarylthioharnstoff und deren Derivate, wobei das Molverhältnis der Komponenten b) und der Komponente c) zwischen 2 : 1 bis 1 : 5 beträgt, umfaßt.
(32 11 312)

DE 3211312 A1

Best Available Copy

DE 3211312 A1

Patentansprüche

- 5 1) Photoempfindliche Harzzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie folgende Komponenten umfaßt:
- 10 (a) eine äthylenisch ungesättigte Verbindung, die zur Bildung einer hochmolekularen Verbindung additionspolymerisiert werden kann, wobei die Additionspolymerisation auf das Basis von freien Radikalen und durch Kettenwachstum initiiert wird,
- 15 (b) ein 2-polycyclisches-Aryl-4,5-diphenylimidazolyldimer, worin die polycyclische Arylgruppe wenigstens zwei aneinander kondensierte Benzolringe umfaßt und
- 20 (c) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe: Dimedon, Indolessigsäure, N-Naphthylglycin, S-Niederalkylthioglycolsäure, 4,4'-Bis(di(nieder)alkylamino)benzyl, p-Di(nieder)alkylaminobenzoeester, Leukocrystalviolett, Indoxylsäure, Rhodanin, 7-Di(nieder)alkylaminocumarin und Diarylthioharnstoff und deren Derivate,
- wobei das Molverhältnis der Komponenten (b) und der Komponenten (c) zwischen 2 : 1 bis 1 : 5 beträgt.
- 25 2) Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als 2-polycyclisch-Aryl-4,5-diphenylimidazolyldimer ein 2-Naphthyl-4,5-diphenylimidazolyldimer, welches gegebenenfalls an der Naphthylgruppe ein oder mehrere Sub-
- 30 stituenten, vorzugsweise ein Halogenatom in Orthostellung der Naphthylgruppe trägt, verwendet wird.
- 35 3) Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein Bindemittel enthält.

25.03.82

3211312

PATENTANWÄLTE

DR. V. SCHMIED-KOWARZIK · DR. P. WEINHOLD · DR. P. BARZ · MÜNCHEN
DIPL.-ING. G. DANNENBERG · DR. D. GÜDEL · DIPL.-ING. S. SCHUBERT · FRANKFURT

ZUGELASSENE VERTRETER BEIM EUROPÄISCHEN PATENTAMT

SIEGFRIEDSTRASSE 8 ·
8000 MÜNCHEN 40
TELEFON: (089) 335024 + 335025
TELEGRAMME: WIRPATENTE
TELEX: 5215679

Wd/Sh

Ref: 502279

TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA
No. 2-8, Dojimahama 2-chome
Kita-ku, Osaka-shi, Osaka-fu
J a p a n

Photoempfindliche Harzzusammensetzung.

- 2 -

Die Erfindung bezieht sich auf eine photoempfindliche Harzzusammensetzung. Insbesondere bezieht sie sich auf eine photoempfindliche Harzzusammensetzung, die ein Photopolymerisations-Initiatorsystem umfaßt, welche eine hohe Empfindlichkeit gegenüber UV-Strahlen aufweist und welche thermisch stabil ist.

Es ist bekannt, daß photoempfindliche Harzzusammensetzungen gewöhnlich eine photopolymerisierbare, äthylenisch ungesättigte Verbindung, ein Bindemittel und ein Photopolymerisations-Initiierungsmittel umfassen. Solche Zusammensetzungen werden zur Herstellung von Relief-Druckplatten, zur Reproduktion von Bildern etc. verwendet. Für diesen Anwendungszweck wird die Zusammensetzung als eine Schicht ausgebildet und wird durch einen positiven oder negativen Film oder eine Maske als Vorlage belichtet. Dies führt dazu, daß der Photopolymerisationsinitiator in der Zusammensetzung durch Licht aktiviert wird, wodurch die Additionspolymerisation der äthylenisch ungesättigten Verbindung initiiert wird. Nach ausreichender Belichtung wird das erzeugte latente Bild mithilfe eines zweckmäßigen Verfahrens wie z. B. Auswaschen mit einem Lösungsmittel, selektives Entfernen, thermische Übertragung oder Anwendung eines Pigments in ein sichtbares Bild umgewandelt.

Als Photopolymerisationsinitiator für eine photoempfindliche Harzzusammensetzung, die eine photopolymerisierbare, äthylenisch ungesättigte Verbindung umfaßt, werden gewöhnlich verwendet: Benzoinalkyläther, Benzophenone etc. Jedoch wird die Polymerisationsinitiator-Wirksamkeit eines solchen Photopolymerisationsinitiators stark geschwächt durch den Einfluß von Sauerstoff, der in der Zusammensetzung gelöst ist sowie auch durch Sauerstoff in der Luft, der in die Zusammensetzung diffundiert. Aus diesem Grund besteht ein Bedarf nach einem hochempfindlichen Photopolymerisationsinitiator, der kaum durch Sauerstoff beeinflusst wird oder der eine sehr viel höhere Radikal-bildungs-Geschwindigkeit als die Radikal-abfang-Geschwindigkeit mit Sauerstoff besitzt.

Diese Anforderung ist insbesondere dann wichtig, wenn die Schicht einer photoempfindlichen Harzzusammensetzung relativ dünn ist, so daß der Einfluß durch Luft an der Oberfläche groß ist, oder dann, wenn die Schicht einer photoempfindlichen Harzzusammensetzung eine relativ große Menge eines UV-Strahlen-absorbierenden Materials umfaßt (wie z. B. ein Pigment), so daß eine ausreichende Menge an UV-Strahlen nicht bis zum unteren Teil der Schicht vordringen kann.

In der japanischen PA 37377/70 wird die Kombination von 2,4,5-Triphenylimidazolyldimer mit Leuko-Farbstoff beschrieben; in der japan. PA 38403/73 wird die Kombination von 2,4,5-Triphenylimidazolyldimer mit Michler's Keton beschrieben; diese genannten Kombinationen erfüllen diese Anforderung in einem gewissen Maße. Jedoch sind selbst diese Photopolymerisationsinitiator-Systeme nicht ausreichend bei der Härtung einer Schicht einer phosphorempfindlichen Harzzusammensetzung mit geringer Dicke aber hohem Gehalt an UV-absorbierendem Material wie z.B. einem Pigment, wirksam. Kürzlich ist die Kombination von 2-polycyclisches-Aryl-4,5 - diphenylimidazolyldimer mit einer heterozyklischen, organischen Mercaptanverbindung vorgeschlagen worden (japan. PA 34707/1979 - noch nicht geprüft -); diese Kombination bringt einigermaßen befriedigende Ergebnisse.

Daneben sollte eine photoempfindliche Harzzusammensetzung gute thermische Stabilität aufweisen. Ist die thermische Stabilität der Zusammensetzung schlecht, erfolgt die Polymerisation durch Dunkelreaktion, so daß sich die Eigenschaften wie Empfindlichkeit im Laufe der Zeit selbst bei Zimmertemperatur verschlechtern. Bei Bestrahlung mit aktivierendem Licht produziert ein Photopolymerisationsinitiator Radikale, welche die Additionspolymerisation durch Kettenbildung initiieren. Die gleiche Reaktion wie oben kann auch durch Wärme in die Wege geleitet werden. Es ist daher sehr schwierig, einen Photopolymerisationsinitiator zu finden, der sowohl hohe Empfindlichkeit als auch gute thermische Stabilität aufweist.

26.03.82

3211312

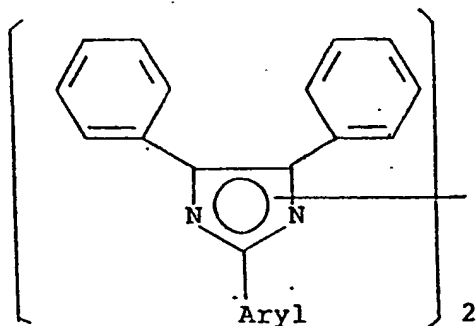
- 4 -
5

Als Ergebnis umfangreicher Studien bei der Suche nach einem Photopolymerisationsinitiatorsystem mit hoher Empfindlichkeit und guter Wärmestabilität wurde gefunden, daß die Kombination
 5 eines 2-polycyclischer-Aryl-4,5-diphenylimidazolyldimers mit einem bestimmten, spezifisch Radikale produzierenden Mittel diesen Anforderungen entspricht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung
 10 einer photoempfindlichen Harzzusammensetzung, welche umfaßt:

- (1) eine äthylenisch ungesättigte Verbindung, die zur Bildung einer hochmolekularen Verbindung additionspolymerisiert werden kann, wobei die Additionspolymerisation
 15 auf der Basis von freien Radikalen und durch Kettenwachstum initiiert wird,
- (2) ein 2-polycyclisches-Aryl-4,5-diphenylimidazolyldimer, worin die polycyclische Arylgruppe wenigstens zwei aneinander kondensierte Benzolringe umfaßt und
- 20 (3) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe:
 Dimedon, Indolessigsäure, N-Naphthylglycin, S-Niederalkylthioglycolsäure, 4,4'-Bis(di(nieder)alkylamino)benzyl, p-Di(nieder)alkylaminobenzoester, Leukocystalviolett, Indoxylsäure, Rhodanin, 7-Di(nieder)alkylaminocumarin
 25 und Diarylthioharnstoff und deren Derivate, wobei das Molverhältnis der Komponenten (2) und der Komponenten (3) zwischen 2 : 1 bis 1 : 5 beträgt.

Das 2-polycyclisches-Aryl-4,5-diphenylimidazolyldimer
 30 hat die folgende Formel:



worin Aryl einen kondensierten Ring aus wenigstens 2 Benzolringen bedeutet und worin Aryl und zwei Phenylgruppen gegebenenfalls substituiert sein können.

5

Zur Verbesserung der Wärmestabilität ist Aryl vorzugsweise durch ein Halogenatom wie z. B. Fluor, Chlor oder Brom mindestens in der Ortho-Stellung substituiert.

Das Phenyl muß nicht unbedingt substituiert sein, wird

10 jedoch vorzugsweise durch C₁-C₃-Alkoxy und/oder Halogen (z. B. Fluor, Chlor, Brom) in der Meta-Stellung substituiert.

Spezifische Beispiele von 2-polycyclisches-Aryl-4,5-diphenylimidazolyldimeren sind 2-(1-Naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyldimer,

15

2-(2-Naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyldimer,

2-(9-Anthryl)-4,5-diphenylimidazolyldimer, 2-Pyrenyl-4,5-diphenylimidazolyldimer, 2-(9-Phenanthryl)-4,5-diphenylimidazolyldimer,

2-(2-Chlor-1-naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyldimer,

2-(2-Brom-1-naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyldimer, 2-(2-Fluor-

20

1-naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyldimer, 2-(1-Chlor-2-naphthyl)-

4,5-diphenylimidazolyldimer, 2-(2,4-Dichlor-1-naphthyl)-4,5-

diphenylimidazolyldimer, 2-(1-Naphthyl)-4,5-di(m-methoxyphenyl)-

imidazolyldimer, 2-(1-Chlor-2-naphthyl)-4,5-di(m-methoxyphenyl)-

imidazolyldimer, 2-(1-Naphthyl)-4,5-di(m-chlorphenyl)imida-

25

zolyldimer, 2-(10-Chlor-9-phenanthryl)-4,5-diphenylimidazolyldimer etc.

Die Wirksamkeit des Polymerisationsinitiators und die

thermische Stabilität variieren über einen weiten Bereich,

30

je nach Art der Substituenten in der 2-Stellung des Imidazolylringes, d. h. der Arylgruppe mit wenigstens zwei

aneinander kondensierten Benzolringen, sowie je nach Art

des Radikale-produzierenden Mittels. Jene Photopolymerisationsinitiatoren mit polycyclischen Arylgruppen haben eine

wesentlich höhere Wirksamkeit und thermische Stabilität

35

als jene mit einer monocyclischen Arylgruppe ^{wenn} in Kombination

mit dem bestimmten spezifischen, Radikale-produzierenden

erfindungsgemäßen Mittel verwendet.

Das 2-polycyclisches-Aryl-4,5-diphenylimidazolyldimer kann

25.03.82

3211312

- 6 ?

nach dem von Hayashi et al in Bull. Chem. Soc. Japan, 33,
565 (1960) beschriebenen Verfahren hergestellt werden:
ein polycyclische Arylaldehyd und Benzil oder deren Derivate
5 werden in Anwesenheit einer Überschußmenge an Ammonium-
acetat unter Rückfluß erhitzt, um 2-polycyclisches-Aryl-
4,5-Diphenylimidazol zu erhalten. Diese Verbindung wird in
einer äthanolischen Lösung von Kaliumhydroxid gelöst,
danach wird unter Kühlen mit Eis Sauerstoff zugeführt,
10 während eine wässrige Lösung von Kaliumferricyanid tropfen-
weise zugegeben wird. Als polycyclischer Ausgangs-Aryl-
aldehyd kann verwendet werden: 1-Naphthylaldehyd, 2-Naphthyl-
aldehyd, 9-Anthrylaldehyd, Pyrenylaldehyd etc. Diese Stoffe
können gegebenenfalls Substituenten aufweisen
15 wie z. B.: Niederalkyl,⁺⁾ Niederalkoxy⁺⁾ und Halogen
an der Phenylgruppe und/oder an der polycyclischen Arylgruppe.

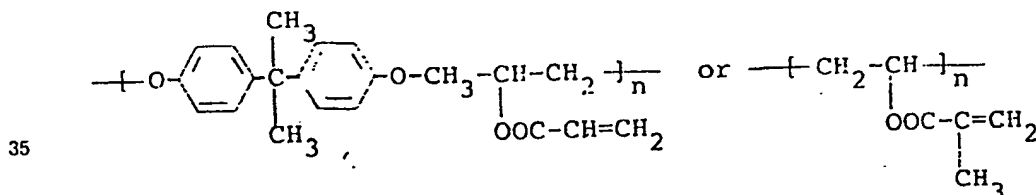
Als ein Radikale-produzierendes Mittel können z. B.
verwendet werden: Amine, insbes. tertiäre Amine, Leuko-
20 Farbstoffe, halogenisierte Kohlenwasserstoffe, N-Phenyl-
glycin, Dimedon, Thioharnstoffe, etc. Unter den verschiedenen
Radikale-produzierenden Mitteln wurden als hervorragend
geeignet gefunden: Dimedon, Indolelessigsäure, N-Naphthylglycin,
S-Niederalkylthioglycolsäure, 4,4'-Bis(di(nieder)alkyl-
25 amino)benzyl, p-Di(nieder)alkylaminobenzoeester, Leukokristall-
violett, Indoxylsäure, Rhodanin, 7-Di(nieder)alkylaminocumarin
und Diarylthioharnstoff und deren Derivate in kombinierter
Verwendung mit dem 2-polycyclisches-Aryl-4,5-diphenylimidazo-
lyldimer. Spezifische Beispiele von Radikale-produzierenden
30 Mitteln sind: Dimedon, Rhodanin, N-Naphthylglycin, N-
Naphthylglycinäthylester, 7-Dimethylamino-4-methylcumarin,
7-Diäthylamino-4-methylcumarin, 7-Dipropylamino-4-methylcuma-
rin, Diphenylthioharnstoff, Di-m-chlorphenylthioharnstoff,
Methyl-p-diäthylaminobenzoat, Äthyl-p-dimethylaminobenzoat,
35 Tri(p-diäthylamino-o-tolyl)methan, Tri(p-dimethylamino-o-tolyl)methan,
p-Dimethylaminobenzilidenrhodamin, 1-Chlorindoxylsäure,
2-Chlorindoxylsäure, 4,4'-Bis(diäthylamino)benzyl,
5-Chlorindolelessigsäure, Leukokristallviolett etc.

<sup>+) Unter "Niederalkyl" werden Alkylgruppen mit 1-6, insbes. 1-3
oder 4 Kohlenstoffatomen verstanden.</sup>

Das Molverhältnis von 2-polycyclisches-Aryl-4,5-Diphenylimidazolyldimer und dem Radikale-produzierenden Mittel beträgt gewöhnlich zwischen 2 : 1 bis 1 : 5. Beträgt das Mol-
5 verhältnis mehr als 2 : 1, ist die Empfindlichkeit der Harzzusammensetzung verringert. Da die Verwendung eines Radikale-produzierenden Mittels in großem Überschuß nicht ökonomisch ist, beträgt die untere Grenze des Molverhältnisses vorzugsweise 1 : 5.

10 Die erfindungsgemäße photoempfindliche Harzzusammensetzung umfaßt zusätzlich zu dem Photopolymerisationsinitiatorsystem eine äthylenisch ungesättigte Verbindung und gegebenenfalls ein Bindemittel.

15 Als äthylenisch ungesättigte Verbindung, dessen Polymerisation durch freie Radikale initiiert, ^{wird, wobei} eine hochmolekulare Verbindung durch Additionspolymerisation erhalten wird; seien beispielhaft genannt: Alkyl-oder Cycloalkylacrylate
20 (z. B. Cyclohexylacrylat, Decylacrylat, Laurylacrylat), Hydroxyalkylacrylate (z. B. 2-Hydroxyäthylacrylat), Aminoalkylacrylate (z. B. N,N-Dimethylaminoäthylacrylat), Alkoxyalkylacrylate (z. B. 2-Methoxyäthylacrylat), Epoxyalkylacrylate (z. B. Glycidylacrylat), Halogenalkylacrylate (z. B.
25 2-Chloräthylacrylat) polyfunktionelle Acrylate (z. B. Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Triäthylenglycoldimethacrylat), etc.
Es können auch thermoplastische Polymere mit äthylenisch ungesättigten Gruppen an der Seitenkette z.B. mit der folgenden
30 Formel verwendet werden:



Das Bindemittel als gegebenenfalls zuzugebende Komponente dient der Regulierung der physikalischen Eigenschaften der photoempfindlichen Harzzusammensetzung; es können als Bindemittel verschiedene, lösliche Polymere verwendet werden.

Spezifische Beispiele von Bindemitteln sind solche, die in einem Lösungsmittel zusammen mit der äthylenisch ungesättigten Verbindung (unabhängig davon ob sie an die äthylenisch ungesättigten Verbindung gebunden oder nicht gebunden sind) bei Bestrahlung unlöslich werden, wie z. B.

Polyamide, Polyacrylester, Acrylsäure/Alkylacrylat-Mischpolymere, Methacrylsäure/Alkylmethacrylat-Mischpolymere, Polyvinylphenole, Polyvinylester, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, Polyäthylenoxide, Gelatine, Zelluloseester, Zelluloseäther etc.

Geeignete Bindemittel sind Polymere mit einer Carboxylgruppe, einer Phenolgruppe oder einer Sulfonsäuregruppe oder mit einem Stickstoffatom, das mit einer Säure quarternisierbar ist. Die Polymere mit einer Carboxylgruppe, einer Phenolgruppe oder einer Sulfonsäuregruppe sind mit einer wässrigen alkalischen Lauge entwickelbar und können mit Wasser ausgewaschen oder fixiert werden. Die Polymere mit einem quarternisierbaren Stickstoffatom sind mit einer wässrigen sauren Lösung entwickelbar und können mit Wasser ausgewaschen oder fixiert werden.

Die photoempfindliche erfindungsgemäße Harzzusammensetzung kann zur Herstellung von Druckmaterialien wie z. B.

Druckplatten (z. B. eine Refief-Druckplatte, eine lithographische Druckplatte etc), einem Silber-freien Litho-Film und einer Farbkorrekturmaske sowie auch als Materialien in der Elektronik wie z. B. als Flüssig- oder Filmphotoresist und als Lötmaske.

Ein typisches Beispiel der Gewichtsteile der Komponenten in der photoempfindlichen erfindungsgemäßen Harzzusammensetzung, die wie obenstehend verwendet werden kann, ist:

die kombinierte Menge des 2-polycyclisches-Aryl-4,5-diphenyl-imidazolyldimers und des Radikale-produzierenden Mittels beträgt 0,3 bis 15 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht 5 der Zusammensetzung), die äthylenisch ungesättigte Verbindung beträgt 30 bis 80 Gew.-%, das Bindemittel 0 - 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 - 60 Gew.-%.

In die erfindungsgemäße photoempfindliche Harzzusammen-
10 setzung können gegebenenfalls verschiedene andere Additive zusätzlich eingearbeitet werden. Beispiele solcher Additive sind Ruß, Titanoxid, Metall- oder Metalloxidpulver, lichtabsorbierende Mittel wie Pigmente und Farbstoffe, verschiedene Energie-leitende Farbstoffe, Sauerstoffab-
15 fangmittel, Kettenübertragungspromotoren, thermo-polymerisationsinhibitoren etc.

Diese Additive werden gewöhnlich in die erfindungsgemäße photoempfindliche Harzzusammensetzung in kleinen Mengen
20 bis zu 3 % eingearbeitet. Werden Pigmente inkorporiert, beträgt deren Menge gewöhnlich zwischen 5 bis 75 % - bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung - wenn es um die Herstellung von durch UV-Strahlung
härtbare Farben oder Druckfarben oder um
25 Zusammensetzungen zur Herstellung von Silber-freien Litho-filmen etc. geht. Zur Herstellung von bilderzeugenden Platten kann die photoempfindliche Harzzusammensetzung auf ein beliebiges Substrat aufgetragen werden, um eine Beschichtung zu bilden oder zu einer Folie geformt werden.

30 Bei Verwendung einer photopolymerisierbaren bilderzeugenden Platte wird die Platte durch einen geeigneten, ein Bild tragenden Film oder eine ein Bild tragende Maske belichtet und nachfolgend zur Erzeugung eines sichtbaren Bildes
35 entwickelt. Wie bereits ausgeführt wurde, besitzt das erfindungsgemäße Photopolymerisations- Initiatorsystem eine hohe Empfindlichkeit, so daß das Härten der bilderzeugenden Platte durch Belichten innerhalb eines kurzen Zeitraums erreicht werden kann. Weiterhin besitzt das

35.03.82

3211312

- 10 - 11

Photopolymerisations-Initiatorsystem eine gute thermische Stabilität. Dadurch verschlechtert sich die Leistung der bilderzeugenden Platte nach Lagerung über einen Zeitraum von mehr als einem Jahr bei Zimmertemperatur kaum.

Die folgenden Beispiele zeigen praktische und bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung. Angaben von Prozentsätzen und Teilen beziehen sich auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

Referenz-Beispiel 1

Herstellung von 2-(1-Naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyldimer

Eine Lösung von Benzil (16,8 Teile), Naphthaldehyd (12,5 Teile) und Ammoniumacetat (48 Teile) in Eisessig (400 Teile) wurden 1,5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde in kaltes Wasser gegeben, der Niederschlag durch Filtration gesammelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das getrocknete Produkt (26 Teile) wurde aus Äthanol umkristallisiert und man erhielt 2-(1-Naphthyl)-4,5-diphenylimidazol. Schmelzpunkt: 290 ° C.

Das wie oben erhaltene 2-(1-Naphthyl)-4,5-diphenylimidazol (4 Teile) wurde in einer Lösung von Kaliumhydroxid (48 Teile) in Äthanol (400 Teile) gelöst. Während die Lösung bei einer Temperatur zwischen 0 und 5° C gehalten wurde, wurde in diese Lösung Sauerstoffgas mit einer Geschwindigkeit von 400 Volumenteilen/Min. eingeführt, wobei eine 1 %ige wässrige Kaliumferricyanidlösung (1800 Teile) innerhalb von 3 Stunden tropfenweise unter Rühren zugegeben wurde. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und die so gesammelte Substanz wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Man erhielt 2-(1-Naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyldimer. An der verbrauchten Menge an Hydrochinon unter UV-Bestrahlung wurde eine Reinheit von 79 % gemessen.

26.03.82

3211312

- 11 - 12

Referenz-Beispiel 2

Vergleich der Photopolymerisationsinitiator-Wirksamkeit zwischen 2-polycyclisches Aryl-4,5-diphenylimidazolyldimer⁵ und 2,4,5-Triphenylimidazolyldimer.

Es wurden die folgenden zwei Zusammensetzungen verwendet, die eine äthylenisch ungesättigte Verbindung und einen Photopolymerisationsinitiator enthielten. Es wurde deren¹⁰ Verhalten beim Mischen der genannten Monomeren mit dem Photopolymerisationsinitiator beobachtet:

Zusammensetzung A

Trimethylolpropantriacrylat	27,0 g
¹⁵ 2-(1-Naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyldimer	8,05 g
N-(1-Naphthyl)glycin	2,70 g

Zusammensetzung B

Trimethylolpropantriacrylat	27,0 g
²⁰ 2-(o-Chlorphenyl)-4,5-diphenylimidazolyldimer	7,98 g
N-(1-Naphthyl)glycin	2,63 g

Bei der Zusammensetzung A brachte das Mischen eine rasche und unmittelbare Wärmeentwicklung unter Entwicklung²⁵ von weißem Rauch hervor und die Polymerisation schritt bis zur Erstarrung fort.

Bei der Zusammensetzung B ergab das Mischen keine Veränderung, und es blieb der flüssige Zustand erhalten.

³⁰ Beispiel 1

Zur Bestimmung der Wirksamkeit des Photopolymerisationsinitiator-Systems aus 2-(2-Chlor-1-naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyldimer und Dimedon, Indolessigsäure, N-Naphthylglycin, S-n-Bu-³⁵ tylthioglykolsäure, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzyl, p-Dialkylaminobenzoesäure, Leukocrysalviolett oder Indoxylsäure, wobei diese Kombination insgesamt in einer Menge von 10 Teilen verwendet wird, wird das Initiatorsystem zu einer Mischung der folgenden Materialien hinzugefügt:

	Methylmethacrylat/Methacrylsäure (Molverhältnis 70/30) Copolymer	54,2 Teile
5	Ethylenglykoldiacetat	3,8 Teile
	Trimethylolpropantriacrylat	32,0 Teile
	Methanol	217,0 Teile
	Methylenchlorid	136,0 Teile

10 Nach einem ausreichenden Vermischen wird die erhaltene Mischung von einem transparenten Film aus Polyethylenterephthalat einer Dicke von 125 μ aufgebracht, wobei ein Überzug mit einer Dicke von 5 μ nach dem Trocknen mit Heißluft erhalten wurde. Dann wurde eine 10-%ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol (vollständig verseift, Polymerisationsgrad: 500) aufgetragen, um eine Überzugsschicht einer Dicke von 2 μ herzustellen. Dadurch wurde eine klare Testprobe erhalten.

20 Auf eine derartig klare Testprobe wurde ein $21\sqrt{2}$ Stufenkeil (Graufilmskala, hergestellt von Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd.) als Negativfilm gelegt, worauf eine 1-minütige Belichtung mit einer Ultrahochdruck-Quecksilberlampe ("polymer printer 3000", hergestellt von Oak Seisakusho, 140 W/m²) vorgenommen wurde. Die Testprobe wurde mit Wasser gewaschen und 10 Minuten in einer 4-%igen wässrigen Lösung von Natriumcarbamat bei 25 °C eingetaucht, wonach sie wieder mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Die Stufenzahl, bei der die Belichtung und Entwicklung der $21\sqrt{2}$ Grauskala vollständig war, wurde zur Feststellung der Empfindlichkeit des Photopolymerisationsinitiator-Systems bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle I aufgeführt, und zwar wird die Empfindlichkeit des Photopolymerisationsinitiator-Systems durch die Stufenzahl der Grauskala bezeichnet, wobei ein größerer Wert eine höhere Empfindlichkeit angibt.

^{+) mit einer Überzugsschicht}

28.05.82

3211312

- 18 - 14

TABELLE I

Proben Nr.	Photopolymerisationsinitiator- system	Mol-Ver- hält- nis	Empfind- lich- keit (Stufen)
erfin- dungs- gemäß			
10 1	2-(2-Chlor -1-naphthyl)-4,5- diphenylimidazolyl-dimer/Di- medon	1/1	16
2	2-(2-Chlor-1-naphthyl)-4,5- diphenylimidazolyl-dimer/4,4'- Bis(dimethylamino)benzyl	1/1	15
15 3	2-(2-Chlor -1-naphthyl)-4,5- diphenylimidazolyl-dimer/N-(1- Naphthyl)glycin	1/1	15
4	2-(2-Chlor -1-naphthyl)-4,5- diphenylimidazolyl-dimer/S-n- Butylthioglycolsäure	1/1	15
20 5	2-(2-Chlor -1-naphthyl)-4,5- diphenylimidazolyl-dimer/Indol- essigsäure	1/1	15
6	2-(2-Chlor -1-naphthyl)-4,5- diphenylimidazolyl-dimer/Ethyl- p-diethylaminobenzoat	1/1	10
25 7	2-(2-Chlor -1-naphthyl)-4,5- diphenylimidazolyl-dimer/Leuko- crystalviolett	1/1	10
8	2-(2-Chlor -1-naphthyl)-4,5- diphenylimidazolyl-dimer/Indo- xylsäure	1/1	15
30			
Ver- gleichs- versuch			
9	2-(o-Chlor-phenyl)-4,5-diphenyl- imidazolyl-dimer/Dimedon	1/1	11
35 10	2-(o-Chlor-phenyl)-4,5-diphenyl- imidazolyl-dimer/4,4'-Bis(di- methylamino)benzyl	1/1	10
11	2-(o-Chlor-phenyl)-4,5-diphenyl- imidazolyl-dimer/N-(1-Naphthyl)- glycin	1/1	10

25.03.82

3211312

- 14 - 15

(Fortsetzung)

Proben Nr.	Photopolymerisationsinitiator- system	Mol-Ver- hältnis	Empfind- lichkeit (Stufen)
5			
Ver- gleichs- versuch			
12	2-(o-Chlor-phenyl)-4,5-diphenyl- imidazolyl-dimer/S-n-Butylthio- glycolsäure	1/1	10
10			
13	2-(o-Chlor-phenyl)-4,5-diphenyl- imidazolyl-dimer/Indolessigsäure	1/1	10
14	2-(o-Chlor-phenyl)-4,5-diphenyl- imidazolyl-dimer/Ethyl-p-diethyl- aminobenzoat	1/1	5
15			
15	2-(o-Chlor-phenyl)-4,5-diphenyl- imidazolyl-dimer/Leukocrystall- violett	1/1	5
16	2-(o-Chlor-phenyl)-4,5-diphenyl- imidazolyl-dimer/Indoxylsäure	1/1	10
20			
17	2-(2-Chlor-1-naphthyl)-4,5- diphenylimidazolyl-dimer/2- Mercaptobenzoxazol	1/1	15-16
18	2-(2-Chlor-1-naphthyl)-4,5- diphenylimidazolyl-dimer/2- Mercaptobenzimidazol	1/1	16
25			
19	2-(2-Chlor-1-naphthyl)-4,5- diphenylimidazolyl-dimer	-	0

In dieser Tabelle entsprechen die Beispiele 1 bis 8 der vorliegenden Erfindung. In den Vergleichsversuchen 9 bis 16 wird das bekannte 2,4,5-Triphenylimidazolyldimer verwendet, sie stellen also einen Vergleich mit dem Stand der Technik dar. Aus den aufgeführten Ergebnissen ist ersichtlich, daß das erfindungsgemäße Photopolymerisationsinitiatorsystem die Empfindlichkeit auf der Grauskala auf 3 bis 5 (durchschnittlich) erhöht. Auch die Beispiele 17 und 18 sind Vergleichsbeispiele und zeigen die Empfindlichkeit der Kombination von 2-polycyclisches-Aryl-4,5-diphenyl-

imidazolyldimer mit einem heterocyclischen, organischen Mercatan, wie sie in der japanischen Patentanmeldung Nr. 34 707/1979 beschrieben sind. Das erfindungsgemäße Photo-
⁵ polymerisationsinitiatorsystem ist hinsichtlich der Empfindlichkeit mit dem in dieser Literaturstelle beschriebenen Photopolymerisationsinitiatorsystem vergleichbar. Das Beispiel 19, in dem kein radikalbildendes Mittel verwendet wird, zeigt, daß das 2-polycyclisches-Aryl-4,5-di-
¹⁰ phenylimidazolyldimer allein keinerlei Photopolymerisationsinitiatorwirkung zeigt.

Unter denselben experimentellen Bedingungen, wie sie oben angegeben sind, wird bei Verwendung von Benzoinäthyläther,
¹⁵ welcher einen üblichen Photopolymerisationsinitiator darstellt, keine Stufe der Grauskala erreicht, wenn eine 1-minütige Belichtung durchgeführt wird, während man bei einer Belichtung von 5 Minuten die Stufe 5 erzielt. Bei Verwendung einer Kombination von Benzophenon mit Michler's
²⁰ Keton (Mol-Verhältnis 7:1), welche ebenfalls ein konventionelles Photopolymerisationsinitiatorsystem für Farben und Druckfarben darstellen, die Pigmente enthalten und durch UV-Strahlen härtpbar sind, wird bei einer Belichtung von 5 Minuten auf der Skala der Wert 9 erreicht.

Beispiel 2

Es wird in gleicher Weise wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch verwendet man Photopolymerisationsinitiatorsysteme, welche in nachfolgender Tabelle II aufgeführt sind. Es
³⁰ wurde eine klare Testprobe hergestellt, mit welcher dann die Empfindlichkeit untersucht worden ist. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle II aufgeführt.

25.03.82

17

3211312

- 16 -

TABELLE II

Proben Nr.	Photopolymerisationsinitiator- system	Mol-Ver- hältnis	Empfind- lichkeit (Stufen)
20	2-(1-Naphthyl)-4,5-diphenyl- imidazolyl-dimer/Dimedon	1/1	16
21	2-(2-Fluor -1-naphthyl)-4,5- diphenylimidazolyl-dimer/Di- medon	1/1	16
22	2-(2-Brom -1-naphthyl)-4,5- diphenylimidazolyl-dimer/Di- medon	1/1	16
23	2-(2,4-Dibrom -1-naphthyl)-4,5- diphenylimidazolyl-dimer/Di- medon	1/1	15-16
24	2-(2,4-Dichlor -1-naphthyl)- 4,5-Diphenylimidazolyl-dimer/ Dimedon	1/1	14
25	2-(1-Naphthyl)-4,5-di(m-chlor - phenyl) imidazolyl-dimer/Di- medon	1/1	16
26	2-(1-Naphthyl)-4,5-di(m-methoxy- phenyl) imidazolyl-dimer/Di- medon	1/1	15
27	2-(2-Naphthyl)-4,5-diphenyl- imidazolyl-dimer/Dimedon	1/1	14
28	2-(9-Phenanthryl)-4,5-diphenyl- imidazolyl-dimer/Dimedon	1/1	14
29	2-(9-Anthryl)-4,5-diphenylimida- zolyl-dimer/Dimedon	1/1	14

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß in den Beispielen 21 bis 24 (in denen die verwendeten Dimeren in der Naphthylgruppe substituiert sind) und in den Beispielen 28 und 29, (bei denen in den verwendeten Dimeren als polycyclisches Aryl eine andere Gruppe als Naphthyl verwendet worden ist), eine hohe Empfindlichkeit erhalten wird.

Beispiel 3

Zur Beurteilung der thermischen Stabilität des Photopolymerisationsinitiatorsystems werden klare Testproben, welche nach Beispiel 1 und 2 hergestellt worden sind, in einer Inkubator-Vorrichtung für eine Zeit von 1, 2 oder 3 Monaten bei 40°C gehalten, wonach die Empfindlichkeit bestimmt wurde. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle III aufgeführt.

10

TABELLE III

Proben Nr.	Empfindlichkeit (Stufe)			
	keine Wärmebe- handlung	nach einem Monat	nach zwei Monaten	nach drei Monaten
1	16	16	16	16
2	15	15	15	15
3	15	15	15	15
4	15	15	15	15
5	15	15	15	15
6	10	10	10	10
7	10	10	10	10
8	15	15	15	15
9	11	11	11	11
10	10	10	10	10
11	10	10	10	10
12	10	10	10	10
13	10	10	10	10
14	5	5	5	5
15	5	5	5	5
16	10	10	10	10
17	15-16	14	12	10
18	16	14	12	10
20	16	14	13	12
21	16	16	16	16
22	16	16	16	16
23	15-16	15-16	15-16	15-16
24	14	15	14	14
25	16	15	15	14
26	15	15	14	14
27	16	14	12	12
28	14	13	12	11
29	14	13	12	11

30

35

Aus der obigen Tabelle ist ersichtlich, daß die Verminderung der Empfindlichkeit, welche durch Wärme hervorgerufen wird, bei den erfindungsgemäßen Proben (Probe Nr. 1 bis 8 und 20 bis 29) sehr gering ist, wobei die Wärmebeständigkeit des Photopolymerisationsinitiatorsystems aus 2-polycyclisch-Aryl-4,5-diphenylimidazolyldimer mit einem Halogensubstituenten in Orthostellung der polycyclischen Arylgruppe (Proben 1 bis 8 und 21 bis 24) besonders gut sind. Das Photopolymerisationsinitiatorsystem, welches die organische heterocyclische Mercaptanverbindung umfaßt (Probe Nr. 17 und 18) ist zwar sehr strahlungsempfindlich, aber gibt hinsichtlich der thermischen Beständigkeit schlechte Werte.

Beispiel 4

Auf einen biaxial gestreckten Film aus Polyäthylenterephthalat¹⁾ einer Dicke von 100 micron wird mit Hilfe einer Umkehrbeschichtungsvorrichtung die im folgenden genannte Zusammensetzung aufgetragen und eine photoempfindliche Schicht mit einer Dicke von 4 micron erhalten. Die optische Dichte der photoempfindlichen Schicht betrug im Durchschnitt 2,6 in einem Bereich von 350 bis 400 μm .

	Teile
Mischpolymer aus Methylmethacrylat/Methacrylsäure (Mol-Verhältnis 7:3)	45.5
Ruß (UV-Strahlen-Absorptionsmittel)	10.6
Trimethylolpropantriacyrylat	36.0
Photopolymerisationsinitiator (wie in Tabelle 4 angegeben)	10.0
Hydrochinonmonomethyläther	0.03
Methanol	250.0
Methylenchlorid	67.0

Auf die photoempfindliche Schicht wird eine 10 %-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol (Verscifungsgrad: 98 bis 99 Mol-%, Polymerisationsgrad: 500) aufgebracht und eine Schutzschicht mit einer Dicke von 2 micron hergestellt.

¹⁾ mit einer Überzugsschicht

Auf den so erhaltenen Film wird ein $21\sqrt{2}$ Stufenkeil
gelegt und mit einer Ultrahochdruck-Quecksilberlampe (polymer
5 printer 3000, hergestellt von Oak Seisakusho, 140 W/m^2)
belichtet. Die Schutzschicht wurde zunächst abgewaschen
und der erhaltene Film in eine 2-%ige wässrige Lösung
von Natriumcarbonat bei 25°C 6 Sekunden eingetaucht. Die
Entwicklung wurde durch Reiben mit einem Schwamm in Wasser
10 vorgenommen. Es wurde die optimale Belichtungszeit (d.h.
die Belichtungszeit, die für eine Härtung von 6 Stufen auf
dem Stufenkeil erforderlich war) bestimmt.

Zur Bestimmung der Wärmestabilität wurden die Proben in
15 einer Inkubatorvorrichtung bei 40°C für einen, zwei oder
drei Monate belassen. Danach wurde die Eintauchzeit, die
zur vollständigen Entfernung der nicht bestrahlten photo-
empfindlichen Schicht unter Verwendung einer 2-%igen wässri-
gen Lösung von Natriumcarbonat bei 25°C und die optimale
20 Bestimmungszeit bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind
aus der nachfolgenden Tabelle IV ersichtlich.

25

30

35

Tabelle IV -

Proben Nr.	Photopolymerisations- initiator-System	Mol.- Gew.	Optimale Bestrahlungszeit (sec.)				Eintauchen in Alkali (sec.)			
			nicht wär- me-behan- delt	nach 1 Monat	nach 2 Mona- ten	nach 3 Mona- ten	nicht wär- me-behan- delt	nach 1 Monat	nach 2 Mona- ten	nach 3 Mona- ten
1	2-(2-Chlor-1-naphthyl)- 4,5-diphenylimidazolyl- dimer/Dimedon	1/1	7	7	7	7	6	7	7	7
3	2-(2-Chlor-1-naphthyl)- 4,5-diphenylimidazolyl- dimer/N-(1-Naphthyl)- glycin	1/1	8	8	8	8	6	7	7	7
9	2-(o-Chlor-phenyl)-4,5- diphenylimidazolyl-dimer/ Dimedon	1/1	55	55	55	55	6	7	7	7
11	2-(o-Chlor-phenyl)-4,5- diphenylimidazolyl-dimer/ N-(1-Naphthyl)glycin	1/1	65	65	65	65	6	7	7	7
17	2-(2-Chlor-1-naphthyl)- 4,5-diphenylimidazolyl- dimer/2-Mercaptobenz- oxazol	1/1	7	14	28	35	6	7	7	7
30	Benzophenon /Michler's Ketone	5/1	60	60	70	80	6	7	6	7
31	Benzoin-ethyl-äther	-	240	500	1000	-	6	6	6	7
32	Benzyl-dimethyl-ketal	-	90	120	210	210	6	6	7	7

- 21 -

3211312

5 Aus der obigen Tabelle ist ersichtlich, daß unter Verwen-
dung der Kombination von 2-(2-Chlor-1-naphtyl)-4,5-diphenyl-
imidazolyldimer als 2-polycyclisches Aryl-4,5-diphenylimid-
azolyldimer und von dem erfindungsgemäß verwendeten Radikal-
bildenden Mittel aufgrund der hohen Initiatorwirksamkeit
nur eine außerordentlich kurze Bestrahlungszeit erforderlich
ist.

10 Eine derartige Kombination ist insbesondere für einen Litho-
Film ohne Silbersalze, welcher eine photoempfindliche
Schicht mit hoher Konzentration eines UV-absorbierenden
Mittels enthält, mit großem Erfolg verwendbar, da dabei
ein Photopolymerisationsinitiator-System hoher Empfindlich-
15 keit notwendig ist. Aufgrund der ausgezeichneten Stabili-
tät der erfindungsgemäßen Harzzusammensetzungen wird deren
Leistung kaum verschlechtert, selbst wenn sie längere
Zeit gelagert werden.

20 Der unter Verwendung des erfindungsgemäßen Photopolymerisa-
tionsinitiator-Systems hergestellte Litho-Film weist keine
Löcher in dessen festen Teilen auf und zeigt eine gute
Punkt-Reproduktion (150 l/2,45 cm 5-95 %). Eine Reduzierung
(Verkleinerung) bis zu 15 % ist möglich.

25

30

35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.